

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-199859

(43)Date of publication of application : 21.07.1992

(51)Int.Cl. H01L 23/38  
H01L 35/32

(21)Application number : 02-335925 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

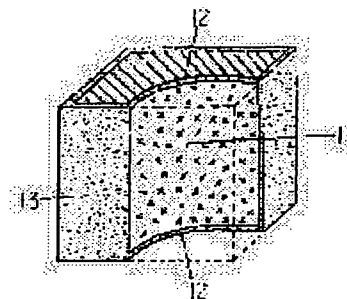
(22)Date of filing : 29.11.1990 (72)Inventor : YOKOYA YOICHIRO  
ANDO HAMAE  
KUGIMIYA KOICHI

## (54) THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To cool the cooling face to low temperature even under the condition of use where the heat radiation efficiency is small and prevent the deterioration by dewing by making a semiconductor part out of a porous substance, which has blow holes, and forming end layers consisting of airtight insulators at the end face and the top and the bottom of the semiconductor part, and keeping the inside in airtight condition.

**CONSTITUTION:** The thermoelectric semiconductor element is made by arranging electrodes 12, which consists of airtight metallic layers, at the top and the bottom, and a semiconductor part 11, which is covered with an end face 13 consisting of an insulator and consists of a porous substance with blow holes, in close contact, and the semiconductor element part 11 is put in airtight structure. Accordingly, even if the heat conductivity of the semiconductor element part 11 drops, and the temperature rises on the heat radiation side, the quantity of heat conducted to the cooling side falls, and the temperature on the cooling side can be lowered. Especially, by deairing the porous substance, high heat insulation can be gotten with low degree of vacuum. Moreover, the junction between the thermoelectric semiconductor part 11 and the electrode 12 is of airtight structure, so it is kept in airtight condition that the inside is deaired. Hereby, the dewing does not occur at and around the junction interface, and the deterioration of this part can be prevented.



R4

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-199859

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月21日

H 01 L 23/38  
35/32

A

7220-4M  
7210-4M

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑭ 発明の名称 熱電半導体素子

⑰ 特 願 平2-335925

⑱ 出 願 平2(1990)11月29日

⑲ 発 明 者	横 谷 洋 一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	安 藤 浜 江	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	釘 宮 公 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 池内 寛 幸	外 1 名	

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱電半導体素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 半導体部が開気孔を有する多孔体で形成され、前記半導体部の上下面に気密性金属層からなる電極部が形成され、前記半導体部の端面および電極に覆われていない上下面に気密性絶縁体からなる端面層が形成され、内部が気密状態に保持されてなる熱電半導体素子。

(2) 半導体部が、中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体から形成されてなる請求項1記載の熱電半導体素子。

(3) 開気孔を有する多孔体からなるp型、n型の半導体部が、絶縁体を介して配置され、上面にp型部とn型部を接合する気密性金属質よりなる電極部、下面にp型部、n型部単独の気密性金属質からなる電極部を有し、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分が気密性絶縁体によ

って囲まれており、p型、n型半導体部が気密構造中にある構成をとり、内部が気密状態に保持されてなる熱電半導体素子。

(4) 半導体部が中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体から形成されてなる請求項3記載の熱電半導体素子。

(5) p型とn型の半導体を介している絶縁体が空気透過性である請求項3記載の熱電半導体素子。

(6) 上下面に形成された気密性金属層よりなる電極部と絶縁体よりなる端面に覆われた、開気孔を有する多孔体よりなる複数のp型、n型の半導体部が密接して配置され、上面と下面にp型とn型の半導体素子を直列に接合する複数の電極が形成され、電気的に正極から負極に向かって、p型からn型への接合面を片面に、n型からp型への接合面をもう片面に配した構造とし、この電極部が気密性金属質よりなり、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分が気密性絶縁体によって囲まれており、複数のp型、n型半導

体系素子が気密構造中にある構成をとり、内部が気密状態に保持されてなる熱電半導体素子。

(7) 半導体部が中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体から形成されてなる請求項6記載の熱電半導体素子。

(8) p型とn型の半導体を介している絶縁体が空気透過性である請求項6記載の熱電半導体素子。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、電子冷却用電子部品に関し、特に放熱側の放熱効率の小さい使用条件で冷却面の到達最低温度が低く、結露による劣化の少ない素子に関する。

#### [従来の技術]

近年、地球環境問題からのフロン使用規制や、電子機器等の局所冷却、除湿などの小型冷却装置などに対する要求、ペルチェ効果を利用した電子冷却用電子部品に対する要求は大きい。ここでペルチェ効果とは、二つの金属の接合部を通して電

流が流れたとき、その接合部において熱が発生し、あるいは吸収される現象を発現する効果をいう。たとえば、ある方向に電流が流れて熱が発生したとき、電流の方向を逆にすると今度は熱が吸収される現象である。

このうち、室温付近で用いる電子冷却用の電子部品としては、Bi-Te系の単結晶もしくは多結晶凝固体を熱電半導体物質として使用し、p型、n型半導体物質を交互に金属板などで直列に接合し、電気的に正の側からn型からp型への接合面を一方の面に配し、これを冷却面とし、もう一方の面にp型からn型への接合面を配し、これを放熱面とし、各物質の間は空隙とする構成をとるものが知られている。

Bi-Te系材料は、理論的には高温側と低温側の間で60℃程度の温度差を取ることができるが、上記のような構成で高温側の放熱量が小さいと、高温側の温度が上昇し低温側の最低到達温度が上がってしまう問題点を有している。

これに対し、従来の電子冷却用電子部品は、p

型、n型素子を交互に面状にならべ、電気的に直列に接合した素子段階で、p型、n型素子の間に間隔をもうけ、2～3倍の断面積とし、さらにこれに10倍程度の断面積の金属放熱板を接合し、この放熱板が断面積の5～7倍の面積のフィンを有する構成にしていた。これにより、放熱面積を半導体素子の断面積の100～200倍程度に増加させ、これをファンにより強制空冷するか、もしくは放熱面を水冷するなどの手段により冷却していた。

#### [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、前記従来技術では、ファンを用いた強制空冷や水冷手段が必要で、装置コストが高くなるという課題があった。

本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、ファンを用いた強制空冷や水冷手段を必要とせず、放熱側の放熱効率が小さい使用条件下でも冷却面が低い温度まで冷却でき、かつ結露による劣化の問題の起こりにくい熱電半導体素子を提供することを目的とする。

#### [課題を解決するための手段]

前記目的を達成するため本発明は、半導体部が開気孔を有する多孔体で形成され、前記半導体部の上下面に気密性金属層からなる電極部が形成され、前記半導体部の端面および電極に覆われていない上下面に気密性絶縁体からなる端面層が形成され、内部が気密状態に保持されてなる熱電半導体素子である。

前記構成においては、半導体部が中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体よりなることが好ましい。

また、本発明の熱電半導体素子は、開気孔を有する多孔体よりなるp型、n型の半導体部が絶縁体を介して配置され、上面にp型部とn型部を接合する気密性金属層よりなる電極部、下面にp型部、n型部単独の気密性金属層からなる電極部を有し、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分が気密性絶縁体によって囲まれており、p型、n型半導体部が気密構造中にある構成をと

り、内部が気密状態に保持されてなるものである。

前記構成においては、半導体部が中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体よりなることが好ましい。

また、前記構成においては、p型とn型の半導体を介している絶縁体が空気透過性であることが好ましい。

また、本発明の熱電半導体素子は、上下面に形成された気密性金属層よりなる電極部と絶縁体よりなる端面に覆われた、開気孔を有する多孔体よりなる複数のp型、n型の半導体部が密接して配置され、上面と下面にp型とn型の半導体素子を直列に接合する複数の電極が形成され、電気的に正極から負極に向かって、p型からn型への接合面を片面に、n型からp型への接合面をもう片面に配した構造とし、この電極部が気密性金属層よりなり、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分が気密性絶縁体によって囲まれており、複数のp型、n型半導体素子部が気密構

造中にある構成をとり、内部が気密状態に保持されてなるものである。

前記構成においては、半導体部が中空もしくは多孔体担体粒子とその表面に形成された熱電半導体物質層からなる開気孔を有する多孔体よりなることが好ましい。

また、前記構成においては、p型とn型の半導体を介している絶縁体が空気透過性であることが好ましい。

#### [作用]

前記本発明の構成によれば、半導体素子部の熱伝導度が低下し、放熱側の温度上昇があっても冷却側への熱伝導量が低下し冷却側温度を低くすることができる。とくに多孔体を脱気することにより低い真空度で高い断熱性を得られる。また熱電半導体と電極の接合部が気密構造中にあり内部が脱気された状態で気密状態に保持されるため、接合界面付近の結露が発生せず、この部分の劣化を防ぐことができる。

#### [実施例]

以下に、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

#### 実施例1

熱電半導体物質としてBi-Te系について検討した。p型物質としては、 $(Bi, Sb)_2Te_3$ を選択し、n型物質としては、 $Bi_2(Te, Se)_3$ を選択した。

担体粒子としては平均粒径 $500\mu m$ の殻厚 $1.5\mu m$ のガラスバルーンを用いた。このバルーンは一部中空構造、一部は気孔径 $25\mu m$ の多孔体顆粒であるが内部と外部の気密性はなくガラス自体が多孔体である。半導体物質は各物質の多結晶凝固体を出発原料に用い粗砕後ボールミル中で有機溶媒を用い $0.2mm\phi$ のジルコニアボールを媒体として媒体攪拌ミルにて粉碎し、平均粒径 $0.08\mu m$ の粉末とした。乾燥後粉末と粘性溶媒とを混合してスラリーとし、ガラスバルーンを浸したのち乾燥した。処理乾燥後の粒子は成形しアルゴン中 $500^\circ C$ で2時間加熱処理した。

作成した試料はp型、n型とも半導体素子見か

け体積に対する熱電半導体物質の体積分率が5.3%、気孔率が90.6%、抵抗率が $0.0250\Omega cm$ で、ゼーベック係数 $200\mu V/deg$ であった。

作成した半導体素子は $1cm$ 立方に切断し上下面にニッケル電解メッキを施した後、 $0.3mm$ 厚の銅板を半田づけした。さらに数条件の真空容器中で側面に紫外線硬化性の気密性絶縁体樹脂を塗布したのち紫外線を照射し硬化させた。第1図に試作した試料の模式図(一部断面図)を示す。

この素子はp型n型それぞれ50ヶ、計100ヶを縦横それぞれ10ヶずつp型n型交互に配列し、端面に接着剤を塗布して固め、上下面でp型n型素子が直列に、かつ電気的に正極から負極に向かってp型からn型の接合面が片側にn型からp型への接合面がもう片側になるようにNi板で接合した。また参考試料としてp、n型とも緻密な多結晶凝固体を用い同様の形状に接合したもの、外周を気密質絶縁体で覆わなくして多孔体内部を真空中に脱気してないものを作成した。

作成した試料の低温側の面には、絶縁グリスを薄く塗布したのち、厚さ0.3mmの銅版を接合し、この面に熱電対を接着して温度を測定した。高温側は次の放熱条件を設定し、放熱板を低温側同様絶縁グリスを薄く塗布したのち配置し、熱電対を接着してこの温度を測定した。放熱の条件は、20cm平方(400cm<sup>2</sup>)厚さ0.5mmの銅板に厚さ0.3mm奥行き10mmの銅板製フィンを5mmピッチで立て放熱面を酸化させたもの(半導体素子断面積の20倍の放熱板表面積、自然放冷)である。

この放熱板を用い直流電源の電流量を調整して低温側の銅板の温度が最低になる条件をもとめた。

測定は外気温300Kで実施した。

また熱電半導体に緻密な多結晶凝固体を用いたもの以外の試料は低温部が0度付近まで冷却できるので結露が発生する。そこで2時間毎に20分通電して結露が発生させる試験を繰り返して特性変化を測定した。

第1表に上記の放熱条件における試料の状態、

## 実施例2

多孔体熱電半導体物質は実施例1同様のものを作成した。p型n型の2つの素子は1cm立方に切断し、上下面にそれぞれニッケル電解メッキを施したのち厚さ200μmの多孔質セラミックシートを介して隣あわせに配置し、上面にp型部とn型部を接合する厚さ0.3mmの金属銅板を半田付けし、p型部、n型部の下面には単独の電極部として厚さ0.3mmの金属銅板を半田付けした。これを真空容器中にいれ、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分に真空容器中で紫外線硬化性樹脂を塗布し、その後紫外線を照射して樹脂を硬化させたのち素子を取り出した。第2図に試作した試料の模式図(一部断面図)を示す。

作成した半導体素子は縦5個横10個をp型部とn型部がとなりあうように10cm角になるよう実施例1と同様に接合し同様の冷却面放熱面を形成して同様の測定を行った。

また参考試料としてp、n型とも緻密な多結晶凝固体を用い同様の形状に接合したもの、外周を

低温側最低到達温度(K)、低温側最低温度到達時の放熱フィン温度(K)、低温側最低温度到達時の電流量(A)を示す。また熱電半導体に緻密な多結晶凝固体を用いたもの以外の試料は繰り返して試験で劣化の発生する回数を示す。

第1表より明らかなように本実施例のように半導体素子部が多孔体よりなるものは緻密な熱電半導体を用いたものに比べ、低温側の最低到達温度が低くとれるが結露試験により劣化が見られる。半導体素子部が多孔体よりなり内部が脱気されたものは更に低温側の最低到達温度が低くとれ結露試験によつての劣化寿命がのびる。

とくに本実施例に示した条件のように半導体素子断面積当りの放熱面表面積が小さく、かつ自然放冷のように一般の電子冷却素子より放熱効率の小さい条件下でその効果が発揮される。

また本実施例のようにp型n型1個1個を気密構造にしたものはこれらをもちいた熱電冷却素子の自由な形態へ組み立てが可能で工業的に有用である。

気密質絶縁体で覆わなくして多孔体内部を真空中に脱気していないものを作成した。

第2表に上記の放熱条件における試料の状態、低温側最低到達温度(K)、低温側最低温度到達時の放熱フィン温度(K)、低温側最低温度到達時の電流量(A)を示す。また熱電半導体に緻密な多結晶凝固体を用いたもの以外の試料は繰り返して試験で劣化の発生する回数を示す。

第2表より明らかなように本実施例のように半導体素子部が多孔体よりなるものは緻密な熱電半導体を用いたものに比べ、低温側の最低到達温度が低くとれるが結露試験では劣化が現われる。半導体素子部が多孔体よりなり内部が脱気されたものは更に低温側の最低到達温度が低くとれ結露試験によつても劣化寿命がのびる。

とくに実施例に示した条件のように半導体素子断面積当りの放熱面表面積が小さく、かつ自然放冷のように一般の電子冷却素子より放熱効率の小さい条件下でその効果が発揮される。また熱電半導体素子を用いた冷却素子は少なくともp型、n

型素子を1対として使用するため本実施例で用いたp型n型1対の素子は各種パネルを作成する際、工数を低減出来る。また各熱電半導体素子の間にある絶縁体部に多孔体を用いることにより、パネル全体の熱伝導を低下させ、かつ真空脱気時に全体を均一な真空状態にすることが容易となる。

### 実施例3

多孔体熱電半導体物質は実施例1同様のものを作成した。p型、n型の素子はそれぞれ1cm立方に切断し、上下面にそれぞれニッケル電解メッキを施したのち周辺部に絶縁性多孔体樹脂を塗布し、p型素子とn型素子を隣あわせに密着して配置し、上面と下面にp型とn型の半導体素子を直列に接合する厚さ0.3mmの複数の銅板電極を半田付けし、電気的に正極から負極に向かって、p型からn型への接合面を片面に、n型からp型への接合面をもう片面に配した構造とし上面にp型部とn型部を接合する厚さ0.3mmの金属銅板を半田付けした。これを真空容器中にいれ、電極に覆われていない外周に露出したその他の部分に真空容

器中で紫外線硬化性気密質樹脂を塗布し、その後紫外線を照射して樹脂を硬化させたのち素子を取り出した。第3図試作した試料の断面図を示す。

また参考試料としてp、n型とも緻密な多結晶凝固体を用い同様の形状に接合したもの、外周を気密質絶縁体で覆わなくして多孔体内部を真空に脱気してないものを作成した。

第3表に実施例1と同様の放熱条件における、試料の形態、低温側最低到達温度(K)、低温側最低温度到達時の放熱フィン温度(K)、低温側最低温度到達時の電流量(A)を示す。また熱電半導体に緻密な多結晶凝固体を用いたもの以外の試料は繰り返し試験で劣化の発生する回数を示す。

第1表

番号	試料状態	最低到達温度	放熱板温度	電流	繰り返し回数
*1	緻密多結晶凝集体熱電体	288.3K	310.3K	8.3A	---
*2	多孔体 非気密構造	263.9K	313.2K	2.2A	138
3	多孔体 気密構造 50Pa	259.2K	314.6K	2.2A	500以上
4	多孔体 気密構造 100Pa	259.5K	314.7K	2.2A	500以上
*5	多孔体 気密構造 1000Pa	263.5K	313.2K	2.2A	500以上
*6	多孔体 気密構造 10000Pa	263.7K	313.6K	2.2A	413

(注) \*印は比較例

第2表

番号	試料状態	最低到達温度	放熱板温度	電流	繰り返し回数
*7	緻密多結晶凝集体熱電体	288.3K	310.3K	8.3A	---
*8	多孔体 非気密構造	263.9K	313.2K	2.2A	138
9	多孔体 気密構造 50Pa	258.3K	314.6K	2.2A	500以上
10	多孔体 気密構造 100Pa	256.2K	314.7K	2.2A	500以上
*11	多孔体 気密構造 1000Pa	263.8K	314.1K	2.2A	500以上
*12	多孔体 気密構造 10000Pa	263.6K	314.6K	2.2A	500以上

(注) \*印は比較例

第3表

番号	試料状態	最低到達温度	放熱板温度	電流	繰り返し回数
*13	緻密多結晶凝集体熱電体	288.3K	310.3K	8.3A	---
*14	多孔体 非気密構造	263.9K	313.2K	2.2A	38
15	多孔体 気密構造 50Pa	256.1K	315.6K	2.2A	500以上
16	多孔体 気密構造 100Pa	256.1K	315.1K	2.2A	500以上
*17	多孔体 気密構造 1000Pa	263.2K	314.0K	2.2A	499
*18	多孔体 気密構造 10000Pa	263.6K	313.8K	2.2A	500以上

(注) \*印は比較例

第3表より明らかなように本実施例のように半導体素子部が多孔体よりなるものは緻密な熱電半導体を用いたものに比べ、低温側の最低到達温度が低くとれるが結露試験により劣化が見られる。半導体素子部が多孔体よりなり内部が脱気されたものは更に低温側の最低到達温度が低くとれ結露試験によっても劣化寿命がのびる。

とくに実施例に示した条件のように半導体素子断面積当りの放熱面表面積が小さく、かつ自然放冷のように一般の電子冷却素子より放熱効率の小さい条件下でその効果が発揮される。

また熱電半導体素子を用いた冷却素子としてあらかじめ複数のp型、n型素子を対として作成した素子は真空脱気工程が少なくすみ、工数を低減出来る。また各熱電半導体素子の間にある絶縁体部に多孔体を用いることにより、パネル全体の熱伝導を低下させ、かつ真空脱気時に全体を均一な真空状態にすることが容易となる。

### 〔発明の効果〕

以上説明した通り、本発明の熱電半導体素子を

利用した熱電半導体素子は、放熱側の放熱効率が小さい使用条件下でも冷却面が低い温度まで冷却でき、かつ結露による劣化の問題の起こりにくいものとすることができた。

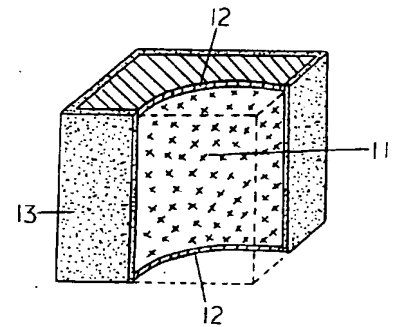
また大面積化が容易で安価に製造できるなどの利点を有しており工業的に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は本発明の一実施形態である熱電半導体素子の模式図（一部断面図）である。

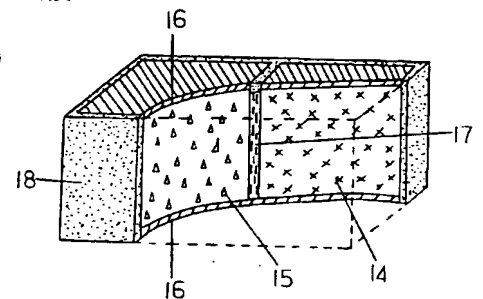
11…多孔質熱電半導体物質、12…電極金属板、13…気密性絶縁体樹脂。

- 11…多孔質熱電半導体物質  
12…電極金属板  
13…気密性絶縁体樹脂



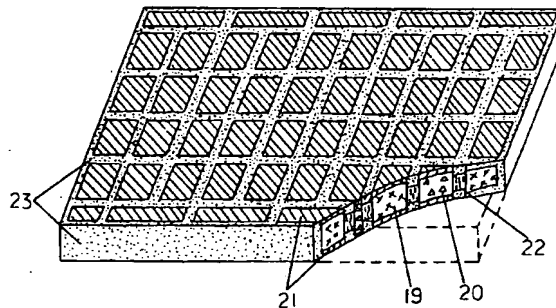
第1図

- 14…多孔質p型熱電半導体物質  
15…多孔質n型熱電半導体物質  
16…電極金属板  
17…多孔質絶縁体  
18…気密性絶縁体樹脂



第2図

- 19…多孔質p型熱電半導体物質  
20…多孔質n型熱電半導体物質  
21…電極金属板  
22…多孔質絶縁体  
23…気密性絶縁体樹脂



第3図